

- Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* 134 (1987) 273; A. M. Oliver, D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, *ibid.* 150 (1988) 366.
- [16] Für **3** wurde V_{DA} mit dem MO-Verfahren RHF-INDO[11] in Analogie zu einem Konzept berechnet, mit dem kürzlich V_{DA} für die primären ET-Schritte in der bakteriellen Photosynthese aus den Atomkoordinaten der beteiligten Pigmente [vgl. H. Michel, O. Epp, J. Deisenhofer, *EMBO J.* 5 (1986) 2445] bestimmt wurde: M. Plato, K. Möbius, M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7279. In Unterschied zu den Pigmenten der Photosynthese sind D und A in **Zn-3** über die Cyclohexandiylbrücke *kovalent* verknüpft. Der Einfluß der Brücke auf die Elektronenstruktur von D und A wurde in den MO-Rechnungen berücksichtigt.
- [17] Nach Marcus et al. [14] gilt:
- $$F = (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} \exp[-(\lambda + \Delta G^\circ)^2/(4\lambda k_B T)] \quad (2)$$
- Hierin bedeuten λ die totale Reorganisationsenergie, ΔG° die freie Standardreaktionsenthalpie, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. ΔG° -Werte wurden für die Ladungstrennung und Ladungskombination aus den cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentialen von Zn-**6** und **5** und der Energie des ersten Singulettanregungszustandes E_{oo} von Zinktetraphenylporphyrin [$E_{\text{oo}} = 2.1$ eV, vgl. M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5043] zu $\Delta G^\circ(\text{LS}) = -0.84$, $\Delta G^\circ(\text{LR}) = -1.26$ eV abgeschätzt[13]. Bei der Abschätzung von $\lambda = \lambda_i + \lambda_0$ [λ_i ist die interne Reorganisationsenergie infolge Geometriänderungen der reagierenden Porphyrine (P) und Chinone (Q), λ_0 die äußere Reorganisationsenergie durch Änderungen im umgebenden Medium] wurde λ_i vernachlässigt, da die durch lichtinduzierte Ladungstrennung verursachten Geometriänderungen zwischen den Zuständen ${}^1\P^*\text{Q}$ und ${}^1\P^*\text{Q}^\ominus$ als klein angesehen werden können[13, 23]; vgl. auch M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* 107, (1985) 1080. λ_0 wurde nach Marcus [R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966] unter Verwendung von Geometriedaten ($r_p = 6$, $r_q = 4$, $r_{pq} = 10.6$ Å) sowie den dielektrischen Daten des Lösungsmittels CH_2Cl_2 , ($n_D = 1.42$, $\epsilon = 9.08$) zu $\lambda_0 = 0.62$ eV abgeschätzt[13]. Mit diesen ΔG° - und λ -Werten liefert Gleichung (2) $F(\text{LS})/F(\text{LR}) = 320$. Dieser Wert ist als obere Grenze anzusehen, da die Abnahme von F in der „inverted region“ ($-\Delta G^\circ > \lambda$) nach Untersuchungen an vergleichbaren Systemen [vgl. J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4358] wesentlich schwächer ist, als nach Gleichung (2) vorhergesagt wird. Zum Vergleich mit dem hier berechneten Wert von λ kann ein experimentell bestimmter Wert von $\lambda = 0.9$ eV herangezogen werden, der von M. R. Wasielewski et al. (siehe oben) aus Messungen der transienten Absorption für Porphyrinchinone mit vergleichbar großem Mittelpunktsabstand r_{pq} wie für Zn-**3** gewonnen wurde. Mit diesem λ wird $F(\text{LS})/F(\text{LR}) = 4$.
- [18] T. Murao, I. Yamazaki, K. Yoshihara, *Appl. Opt.* 21 (1982) 2297.
- [19] R. Eichberger, F. Willig, W. Storck, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 175 (1989) 19.
- [20] Es wurde repetitiv mit Laserpulsen (6 ps Halbwertsbreite, $< 10^{10}$ Photonen pro Puls) bei 590 nm und einer Repetitionsfrequenz von 800 kHz bei der zeitaufgelösten Photonenzählung und 4 MHz bei der Messung mit der streak-Kamera angeregt. Die erste Meßmethode mit 40 ps scheinbarer Laserpulsbreite wurde angewendet, wenn die kleinste Zeitkonstante der Abklingkurve größer als 150 ps war. Bei schnellerem Abklingen der Zerfallskurven wurde die zweite Meßmethode mit je nach Integrationszeit 15–25 ps scheinbarer Laserpulsbreite eingesetzt.
- [21] J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, J. K. Hurley, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1733.
- [22] P. G. Seybold, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 31 (1969) 1.
- [23] M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, J. R. Bolton, J. A. Schmidt, A. Weedon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 82 (1986) 2305; J. A. Schmidt, A. Siemarczuk, A. C. Weedon, J. R. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6112; J. A. Schmidt, J. Y. Lin, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989) 1027.

Die Monofluoroxonium(0)-hexafluorometallate(VI) $\text{H}_2\text{OF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ (M = As, Sb)**

Von Rolf Minkwitz* und Gabriele Nowicki

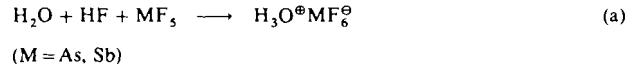
Die protonierte hypofluorige Säure $\text{H}_2\text{OF}^\oplus$ ist isoelektronisch mit dem kürzlich hergestellten Monofluoramin

[*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. G. Nowicki
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 50 05 00, D-4600 Dortmund 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

$\text{H}_2\text{NF}^\oplus$ [11]. Für das Kation $\text{H}_2\text{OF}^\oplus$ ergaben ab-initio-Rechnungen eine C_s -Symmetrie mit den Parametern $d(\text{OF}) = 144$, $d(\text{OH}) = 96$ pm, $\alpha(\text{HOH}) = 108$, $\alpha(\text{FOH}) = 120^\circ$ [2]. Sie stimmen mit den durch Mikrowellenspektroskopie bestimmten Werten der entsprechenden Parameter von $\text{H}_2\text{NF}^\oplus$, mit Ausnahme des FOH-Winkels ($\alpha(\text{FNH}) = 101^\circ$), befriedigend überein.

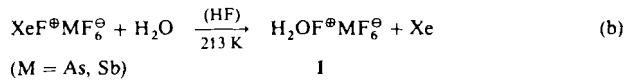
Eine Synthese von Monofluoroxonium(0)-Salzen $\text{H}_2\text{OF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ in Analogie zu der der Hydroniumsalze[14] gemäß (a) durch Protonierung von HOF im wäßrig sauren



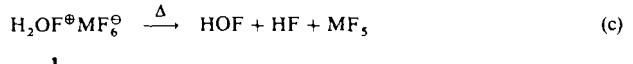
Milieu gelingt nicht^[5]. Es erfolgt vielmehr ein Zerfall in H_2O_2 und HF, da das Proton wegen der Polarität $\text{HO}^\oplus\text{F}^\ominus$ am Fluor angreift^[5]. Auch bei der direkten Fluorierung von H_2O zu HOF und HF werden keine Hinweise auf ein $\text{H}_2\text{OF}^\oplus$ -Ion erhalten^[5]. Gleicher gilt für die Reaktion von H_2O mit XeF_2 zu O_2 , HF und Xe^\oplus ^[6].

$\text{XeF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ -Salze haben ein hohes Oxidationspotential. Dennoch sind sie sehr selektive Fluorierungsmittel^[7–10], weil die Reaktionen mit ihnen in wasserfreiem HF bei 195 K noch äußerst moderat ablaufen. Dadurch können auch temperaturempfindliche Produkte hergestellt werden.

Durch Fluorierung von H_2O mit $\text{XeF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ [Gl. (b)] entstehen nahezu quantitativ die schwach rötlichen Salze **1**.



Beide Salze sind in geschlossenen Gefäßen bei 233 K einige Wochen und bei Raumtemperatur bis zu 2 h unzersetzt haltbar. In einer Hochvakuumapparatur können jedoch bereits bei 223 K HOF ($\nu(\text{OH})$ 3540 s, $\delta(\text{HOF})$ 1361 m, $\nu(\text{OF})$ 890 ms cm⁻¹) und HF in einer Inertgasmatrix einkondensiert und nachgewiesen werden^[11] [Gl. (c)]. SbF_5 bleibt bei dieser Temperatur im Reaktionsgefäß zurück.



Hiermit übereinstimmend werden massenspektrometrisch (EI, 30 eV) folgende Fragmente beobachtet: m/z (%) 36(2.8) HOF^\oplus , 32(32.8) O_2^\oplus , 20(10) HF^\oplus , 19(3.6) F^\oplus , 18(100) $\text{H}_2\text{O}^\oplus$, 17(14.3) OH^\oplus . Diese Fragmente einschließlich ihrer Intensitäten sind charakteristisch für HOF^\oplus ^[12].

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **1** in HF bei 213 K ergibt für beide Salze: $\delta({}^1\text{H})$ (300 MHz, CH_4 als externer Standard) = 8.06 (als Schulter neben dem Lösungsmittelsignal bei $\delta = 7.47$); $\delta({}^{19}\text{F})$ (282 MHz, F_2 als externer Standard) = –490.9 (breites, nicht aufgespaltenes Signal)^[13]. Die ${}^{19}\text{F-NMR}$ -Signale der Anionen werden bei $\delta = -480.7$ (AsF_6^\ominus) und –534.9 (SbF_6^\ominus) beobachtet.

Die Zuordnung der Schwingungen im $\text{H}_2\text{OF}^\oplus$ -Ion gemäß Tabelle 1 ergibt sich zwangsläufig durch Vergleich mit der Zuordnung bei H_2NF , die durch Rechnungen gesichert ist^[11]. Nur die Lage von $\nu_s(\text{OH}) > \nu_a(\text{OH})$ ist nicht zweifelsfrei. Sie basiert lediglich auf den Intensitätsunterschieden der Bänder im IR-Spektrum. Wegen der großen Halbwertsbreiten der Schwingungsbanden (Abb. 1) sind jedoch starke, die Intensitäten beeinflussende H-Brückenbindungen zwischen den Ionen anzunehmen. Diese Wechselwirkungen stehen auch einer Kraftfeldberechnung entgegen, obwohl ausreichend Isotopendaten gemessen wurden. Alle Frequenzverschiebungen der Isotopomere liegen in den nach der Produktregel zu erwartenden Bereichen^[14].

Tabelle 1. IR-Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{X}_2^{16}\text{OF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$, $\text{X}_2^{18}\text{OF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ und X_2NF ($\text{X} = \text{H}, \text{D}; \text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) bei 153 K.

	$\text{H}_2^{16}\text{OF}^\oplus$ AsF_6^\ominus	$\text{H}_2^{18}\text{OF}^\oplus$ AsF_6^\ominus		$\text{D}_2^{16}\text{OF}^\oplus$ AsF_6^\ominus	$\text{D}_2^{18}\text{OF}^\oplus$ AsF_6^\ominus	H_2NF [1]	D_2NF [1]	Zuordnung [a]
3386 s	3385 s			2340 s	2339 s			
		3172 vbr,s	3180 vbr,s		2249 vbr,s	2247 vbr,s	3234	2250
3225 vs	3226 vs			2270 vs	2280 vs		3346	2500
1630 m	1630 m	1587 m	1583 m	1100 m	1097 m	1082 m	1145	$\nu_5(\text{a}'')\nu_{11}\text{EX}_2$
1261 m	1261 m	1215 m	1218 m	939 mw	950 mw	930 mw	965	$\nu_2(\text{a}')\delta\text{EX}_2$
1067 w	1070 w	1011 w	1014 w	[b]	[b]	[b]	1233	$\nu_6(\text{a}')\delta\text{EF}$
865 s	863 s	831 s	830 s	860 s	858 s	840 s	970	$\nu_3(\text{a}')\omega\text{EX}_2$
712 s	665 s	703 s	666 s	700 s	666 s	702 s	882	$\nu_4(\text{a}')\nu\text{EF}$
397	287	397	285	395	287	395	891	$\nu_3\text{MF}_6^\ominus$
							882	$\nu_4\text{MF}_6^\ominus$

[a] E = O, N. [b] Verdeckt durch $\nu_4(\text{a}')$.

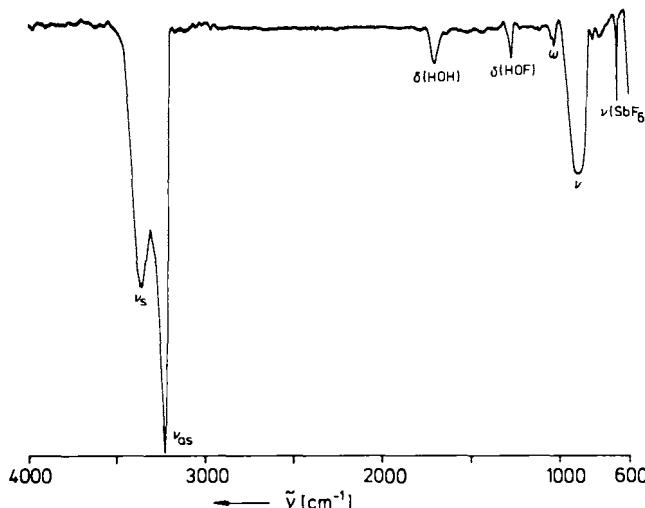
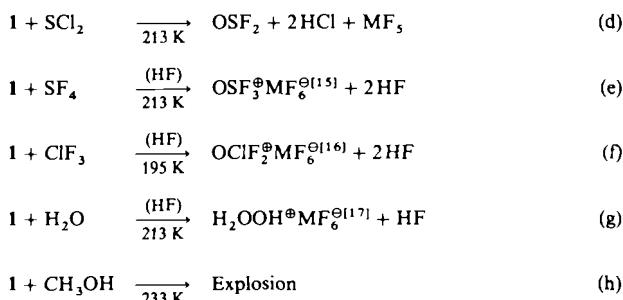


Abb. 1. IR-Spektrum von festem $\text{H}_2\text{OF}^\oplus\text{SbF}_6^\ominus$ bei 153 K ohne Verreibungs-mittel zwischen NaCl- oder Polyethylenplatten in einer IR-Tief temperaturkü-vette.

Zur weiteren Charakterisierung von 1 sind die Reaktionen (d)–(h) durchgeführt worden, die bekannte Verbindungen ergaben. Sie zeigen, daß das Kation in 1 bifunktionell ist: Je nach Reaktionspartner überträgt es formal entweder eine OF^\oplus - oder eine OH_2^\oplus -Einheit.



Während die unterfluorige Säure wegen ihrer Instabilität nicht präparativ genutzt werden kann, dürften ihre protonierten Salze wegen ihrer leichten Handhabbarkeit wertvolle Synthesebausteine werden.

Arbeitsvorschrift

In einem 30 mL-KEL-F-Reaktor mit einem Ventil aus dem gleichen Material werden 1 mmol $\text{XeF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ ($\text{M} = \text{As, Sb}$) in 5 mL XF ($\text{X} = \text{H, D}$) gelöst und dazu unter Schutzgas die äquimolare Menge X_2^{16}O oder X_2^{18}O pipettiert. Nach 12 h Rühren bei 213 K werden Xe und das Lösungsmittel XF bei gleicher Temperatur im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende schwach rötliche

Feststoff ist nur wenig in HF löslich und zerfließt augenblicklich bei Luftzutritt. Als Ursache für die Farbe können Verunreinigungen durch Eisenfluoride ausgeschlossen werden. Möglicherweise ist sie auf Charge-Transfer-Übergänge im Festkörper zurückzuführen.

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3699]

- [1] R. Minkwitz, R. Naß, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1478.
- [2] A. Johansson, P. A. Kollman, J. F. Lieberman, S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3750.
- [3] D. Christen, R. Minkwitz, R. Naß, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7020.
- [4] K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2224.
- [5] E. H. Appelman, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 113.
- [6] J. H. Holloway, *J. Fluorine Chem.* 33 (1986) 149.
- [7] R. Minkwitz, A. Werner, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 403.
- [8] R. Minkwitz, A. Werner, *J. Fluorine Chem.* 39 (1988) 141.
- [9] R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 573 (1989) 185.
- [10] R. Minkwitz, G. Nowicki, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1343.
- [11] J. A. Goleb, H. H. Claassen, M. H. Studier, E. H. Appelman, *Spectrochim. Acta Part A* 28 (1972) 65.
- [12] M. H. Studier, E. H. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2349.
- [13] NMR-Daten von reiner HOF: $\delta(^1\text{F}) = 402$ (F_2 als externer Standard); $\delta(^1\text{H}) = -16$ (CH_4 als externer Standard); positive Vorzeichen entsprechen hier einer Hochfeldverschiebung: J. C. Hindman, A. Svirmichas, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4542.
- [14] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie*, Springer, Berlin 1966, S. 21.
- [15] M. Brownstein, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 9.
- [16] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2212.
- [17] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2578.

Synergetische Destabilisierung durch geminale Estergruppen **

Von Sergej Verevkin, Barbara Dogan, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt *

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Stabilisierung durch synergetische Wechselwirkung geminaler Donorsubstituenten an einem gesättigten Kohlenstoffatom, z. B. Alkoxygruppen in Acetalen, und ihre Auswirkung sind seit langem qualitativ als „anomerer Effekt“

[*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. B. Dogan, Dr. H.-D. Beckhaus
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. S. Verevkin
Kuibyshev Politechnisches Institut, Kuibyshev (UdSSR)

[**] Geminale Substituenteneffekte, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S. V. dankt Prof. Alexandr M. Rozhov (Kuibyshev) für besondere Förderung und dem DAAD für ein Austauschstipendium.
– 2. Mitteilung: [2].